

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-306970

(43)Date of publication of application : 22.10.2002

(51)Int.Cl.

B01J 27/199  
C07C 51/235  
C07C 57/055  
// C07B 61/00

(21)Application number : 2001-113950

(71)Applicant : MITSUBISHI RAYON CO LTD

(22)Date of filing : 12.04.2001

(72)Inventor : NINOMIYA KO  
NAGATA YUICHIRO  
NAITO HIROYUKI  
OKITA MOTOMU**(54) CATALYST FOR MANUFACTURING METHACRYLIC ACID, METHOD FOR MANUFACTURING THE CATALYST AND METHOD FOR MANUFACTURING METHACRYLIC ACID****(57)Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To produce a catalyst to obtain methacrylic acid with high yield by gas-phase catalytic oxidation of methacrolein, to provide a method for manufacturing the catalyst and to provide a method for manufacturing methacrylic acid by using the above catalyst.

**SOLUTION:** The catalyst for manufacturing methacrylic acid contains a solid acid containing at least molybdenum, phosphorus, vanadium and copper and oxide particles having  $< 1 \mu\text{m}$  average particle size and containing at least molybdenum. Methacrylic acid is obtained with high yield by subjecting methacrolein to the gas-phase catalytic oxidation by using the above catalyst.

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-306970

(P2002-306970A)

(43) 公開日 平成14年10月22日(2002. 10. 22)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	FI		テーマコード(参考)
B01J 27/199		B01J 27/199	Z	4G069
C07C 51/235		C07C 51/235		4H006
57/055		57/055	B	4H039
// C07B 61/00	300	C07B 61/00	300	

審査請求 未請求 請求項の数 6 0L (全7頁)

(21) 出願番号	特願 2001-113950 (P2001-113950)	(71) 出願人	000006035
(22) 出願日	平成13年4月12日(2001. 4. 12)		三菱レイヨン株式会社
			東京都港区港南一丁目6番41号
		(72) 発明者	二宮 航
			広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイ
			ヨン株式会社中央技術研究所内
		(72) 発明者	永田 祐一郎
			広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイ
			ヨン株式会社中央技術研究所内
		(74) 代理人	100088328
			弁理士 金田 暢之 (外2名)
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 メタクリル酸製造用触媒、その製造方法、および、メタクリル酸の製造方法

## (57) 【要約】

【課題】 メタクロレインを気相接触酸化してメタクリル酸を高収率で得られる触媒、その触媒の製造方法、および、その触媒を用いるメタクリル酸の製造方法を提供する。

【解決手段】 本発明のメタクリル酸製造用触媒は、少なくともモリブデン、リン、バナジウムおよび銅を含む固体酸と、少なくともモリブデンを含む平均粒径が1  $\mu$ m未満の酸化物粒子とを含む。この触媒を用いてメタクロレインを気相接触酸化すると、高収率でメタクリル酸が得られる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 メタクロレインを気相接触酸化してメタクリル酸を製造するための触媒であって、下記の成分

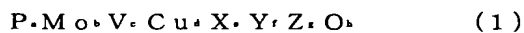
(A) および成分 (B) を含むことを特徴とするメタクリル酸製造用触媒。

成分 (A) : 少なくともモリブデン、リン、バナジウムおよび銅を含む固体酸

成分 (B) : 少なくともモリブデンを含む平均粒径が  $1\ \mu\text{m}$  未満の酸化物粒子

【請求項 2】 前記成分 (B) の量が、前記成分 (A) の調製に用いるモリブデン 100 重量部に対して 1~100 重量部である請求項 1 記載のメタクリル酸製造用触媒。

【請求項 3】 前記成分 (A) が下記式 (1) で表される固体酸である請求項 1 記載のメタクリル酸製造用触媒。



(式中、P、Mo、V、Cu および O はそれぞれリン、モリブデン、バナジウム、銅および酸素を示し、X はアンチモン、ビスマス、砒素、ゲルマニウム、ジルコニウム、テルル、銀、セレン、ケイ素、タングステンおよびホウ素からなる群より選ばれた少なくとも 1 種の元素を示し、Y は鉄、亜鉛、クロム、マグネシウム、タンタル、コバルト、マンガン、バリウム、ガリウム、セリウムおよびランタンからなる群より選ばれた少なくとも 1 種の元素を示し、Z はカリウム、ルビジウム、セシウムおよびタリウムからなる群より選ばれた少なくとも 1 種の元素を示す。a、b、c、d、e、f、g および h は各元素の原子比率を表し、 $b = 1/2$  のとき、 $a = 0.1 \sim 3$ 、 $c = 0.01 \sim 3$ 、 $d = 0.01 \sim 3$ 、 $e = 0 \sim 3$ 、 $f = 0 \sim 3$ 、 $g = 0.01 \sim 3$  であり、h は前記各成分の原子価を満足するのに必要な酸素の原子比率である。)

【請求項 4】 前記成分 (B) が下記式 (2) で表される酸化物粒子である請求項 1 記載のメタクリル酸製造用触媒。



(式中、Mo および O はそれぞれモリブデンおよび酸素を示し、D はビスマス、バナジウム、タングステン、鉄、コバルト、クロム、ニッケル、アンチモン、タンタル、ジルコニウム、ニオブ、チタン、アルミニウムおよびケイ素からなる群より選ばれた少なくとも 1 種の元素を示す。i、j および k は各元素の原子比率を表し、 $i = 1$  のとき  $j = 0 \sim 20$  であり、k は前記各成分の原子価を満足するのに必要な酸素の原子比率である。)

【請求項 5】 前記成分 (A) の前駆体と前記成分 (B) の混合物を  $200 \sim 500^\circ\text{C}$  で熱処理することを特徴とする請求項 1~4 のいずれかに記載のメタクリル酸製造用触媒の製造方法。

【請求項 6】 請求項 1~4 のいずれかに記載のメタ

クリル酸製造用触媒の存在下でメタクロレインを気相接触酸化することを特徴とするメタクリル酸の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、メタクロレインを気相接触酸化してメタクリル酸を製造するための触媒、その触媒の製造方法、および、その触媒を用いたメタクリル酸の製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 メタクロレインを気相接触酸化してメタクリル酸を製造する際に用いる触媒としてはリンモリブデン酸に代表されるヘテロポリ酸化合物が有効であることは従来から知られており、これまでに数多くの提案がなされている。ヘテロポリ酸化合物は固体酸の一種である。

【0003】 また、ヘテロポリ酸化合物と複合酸化物とを混合した触媒もいくつか知られている。例えば、特開平 9-313943 号公報には、少なくともモリブデンおよびリンを含有するヘテロポリ酸化合物とモリブデンおよびニオブからなる二元酸化物とよりなる複合酸化物触媒が、特開平 8-47643 号公報には、モリブデンおよびリンを必須とする複合酸化物と酸強度 (H0) が  $-11.93$  以下の固体酸とを含有してなる触媒が開示されている。また、特開平 7-267635 号公報には、混合する複合酸化物組成物の最大直径を  $>0 \sim 200\ \mu\text{m}$ 、有利に  $1 \sim 200\ \mu\text{m}$  に規定した触媒が、特開平 6-71177 号公報には、混合する複合酸化物組成物の最大直径を  $1 \sim 25\ \mu\text{m}$  に規定した触媒が開示されている。

【0004】 しかしながら、これまで提案されている触媒はいずれも反応成績、特に収率が必ずしも十分ではなく、工業触媒としてはさらなる改良が望まれている。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、メタクロレインを気相接触酸化してメタクリル酸を高収率で得られる触媒、その触媒の製造方法、および、その触媒を用いるメタクリル酸の製造方法を提供することを目的とする。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明の上記目的は以下の本発明により解決できる。

(1) メタクロレインを気相接触酸化してメタクリル酸を製造するための触媒であって、下記の成分 (A) および成分 (B) を含むことを特徴とするメタクリル酸製造用触媒。

【0007】 成分 (A) : 少なくともモリブデン、リン、バナジウムおよび銅を含む固体酸

成分 (B) : 少なくともモリブデンを含む平均粒径が  $1\ \mu\text{m}$  未満の酸化物粒子

(2) 前記成分 (A) の前駆体と前記成分 (B) の混合

物を 200～500℃で熱処理することを特徴とする前記(1)のメタクリル酸製造用触媒の製造方法。

(3) 前記(1)のメタクリル酸製造用触媒の存在下でメタクロレインを気相接触酸化することを特徴とするメタクリル酸の製造方法。

#### 【0008】

【発明の実施の形態】本発明のメタクリル酸製造用触媒は、メタクロレインを気相接触酸化してメタクリル酸を製造するための触媒であって、下記の成分(A)および成分(B)を含むことを特徴とする。

【0009】成分(A)：少なくともモリブデン、リン、バナジウムおよび銅を含む固体酸

成分(B)：少なくともモリブデンを含む平均粒径が1μm未満の酸化物粒子

このような触媒の存在下でメタクロレインを気相接触酸化すると、従来のヘテロポリ酸化合物触媒と比べて高収率でメタクリル酸を製造することができる。また、活性、メタクリル酸選択性も従来のヘテロポリ酸化合物触媒と比べて高い。

【0010】本発明のメタクリル酸製造用触媒が従来のヘテロポリ酸化合物触媒に比べて優れている理由は不明であるが、本願発明者は、成分(A)と小粒径の成分

(B)の両固体間において、両者間での相互作用に有効な界面が形成され、メタクロレイン酸化活性点や周辺構造等が影響を受けたり、酸化還元過程、特にヘテロポリ酸化合物の再酸化過程が円滑化されることにより、メタクロレイン酸化により適したものとなっていると推定している。

【0011】本発明の触媒中の成分(A)は、少なくともモリブデン、リン、バナジウムおよび銅を含む固体酸である。中でも、ヘテロポリ酸またはその塩(以下、これらをヘテロポリ酸化合物という。)が好ましい。

【0012】成分(A)は、具体的には、下記式(1)で表される固体酸が好ましい。

#### 【0013】

$P, Mo, V, Cu, X, Y, Z, O$  (1)

ここで、式中、P、Mo、V、CuおよびOはそれぞれリン、モリブデン、バナジウム、銅および酸素を示し、Xはアンチモン、ビスマス、砒素、ゲルマニウム、テルル、銀、セレン、ケイ素、タングステンおよびホウ素からなる群より選ばれた少なくとも1種の元素を示し、Yは鉄、亜鉛、クロム、マグネシウム、タンタル、コバルト、マンガン、バリウム、ガリウム、セリウムおよびランタンからなる群より選ばれた少なくとも1種の元素を示し、Zはカリウム、ルビジウム、セシウムおよびタリウムからなる群より選ばれた少なくとも1種の元素を示す。a、b、c、d、e、f、gおよびhは各元素の原子比率を表し、 $b=1/2$ のとき $a=0.1\sim 3$ 、 $c=0.01\sim 3$ 、 $d=0.01\sim 3$ 、 $e=0\sim 3$ 、 $f=0\sim 3$ 、 $g=0.01\sim 3$ であり、hは前記各成分の原子

価を満足するのに必要な酸素の原子比率である。

【0014】成分(A)の固体酸の調製は、従来からよく知られている沈殿法、酸化物混合法などの種々の方法を用いて行うことができる。具体的には、固体酸の構成元素を含む原料を用い、その所要量を水などの溶媒中に適宜溶解または懸濁させ、得られた混合溶液または水性スラリーを蒸発乾固し、さらに必要により粉碎、成形した後、熱処理して得る方法が例示できる。後述するように、成分(A)の熱処理は成分(B)と混合した後に行うことが好ましい。成分(A)の熱処理温度は200～500℃が好ましく、特に300～450℃が好ましい。また、成分(A)の熱処理は、酸素流通下、空気流通下または窒素流通下で行なうことが好ましい。熱処理時間は特に限定されないが、通常、1～40時間程度が好ましい。

【0015】成分(A)の調製に用いる原料としては特に制限されず、各元素の硝酸塩、炭酸塩、酢酸塩、アンモニウム塩、酸化物、ハロゲン化合物などを組み合わせて使用することができる。例えば、モリブデン原料としてはパラモリブデン酸アンモニウム、三酸化モリブデン、モリブデン酸、塩化モリブデンなどを用いることができる。バナジウム原料としてはメタバナジン酸アンモニウム、五酸化バナジウム、塩化バナジウム、シュウ酸バナジルなどを用いることができる。リン原料としては正リン酸、メタリン酸、五酸化二リン、ピロリン酸、リン酸アンモニウムなどを用いることができる。銅原料としては硝酸銅、硫酸銅、塩化第一銅、塩化第二銅などを用いることができる。また、モリブデンとリンの原料として、リンモリブデン酸、リンモリブデン酸アンモニウムなどのヘテロポリ酸(塩)を用いることもできる。

【0016】一方、本発明の触媒中の成分(B)は、少なくともモリブデンを含む平均粒径が1μm未満の酸化物粒子である。

【0017】成分(B)は、特に、下記式(2)で表される酸化物粒子が好ましい。

【0018】 $Mo_i D_j O_k$  (2)

ここで、式中、MoおよびOはそれぞれモリブデンおよび酸素を示し、Dはビスマス、バナジウム、タングステン、鉄、コバルト、クロム、ニッケル、アンチモン、タンタル、ジルコニウム、ニオブ、チタン、アルミニウムおよびケイ素からなる群より選ばれた少なくとも一種の元素を示す。i、jおよびkは各元素の原子比率を表し、 $i=1$ のとき $j=0\sim 20$ であり、kは前記各成分の原子価を満足するのに必要な酸素の原子比率である。高いメタクリル酸収率が得られるのでjは0.1以上、特に0.2以上が好ましく、10以下、特に3以下が好ましい。また、Dとしてはビスマス、バナジウムまたはジルコニウムのいずれか1種以上が好ましい。

【0019】成分(B)の酸化物の平均粒径は1μm未満であり、高いメタクリル酸収率が得られるので0.5

$\mu\text{m}$ 以下、特に  $0.1\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。  
 ここでの平均粒径とは、粒径累積曲線における累積パーセントが50%となるときの粒径、すなわちメジアン径によって表されるものである。

【0020】酸化物の調製条件、乾燥条件などを適正化し、スラリー粒径や乾燥粉粒径を調節することにより、目的の平均粒径を有する酸化物が得られる。例えば、ゾルゲル法、アルコキシド加水分解法、気相反応法などを利用することができる。また、ホモジナイザーや粉砕機などを用いてスラリーあるいは乾燥粉を粉砕すること

も有効である。  
 【0021】成分(B)の酸化物の調製は、従来からよく知られている沈殿法、酸化物混合法などの種々の方法を用いて行うことができる。具体的には、モリブデン原料とその他の各構成元素を含む原料を用い、その所要量を水などの溶媒中に適宜溶解または懸濁させ、得られた混合溶液または水性スラリーを乾燥し、熱処理する方法が例示できる。混合溶液または水性スラリーの乾燥法としては、種々の方法を用いることが可能であり、例えば、蒸発乾固法、噴霧乾燥法、ドラム乾燥法、気流乾燥法などが挙げられる。

【0022】成分(B)の調製に用いる原料としては特に制限されず、各元素の硝酸塩、炭酸塩、酢酸塩、シュウ酸塩、アンモニウム塩、酸化物、ハロゲン化物などを組み合わせて使用することができる。モリブデン原料としては、例えば、パラモリブデン酸アンモニウム、三酸化モリブデン、二酸化モリブデン、モリブデン酸、塩化モリブデンなどを挙げられるが、なかでもパラモリブデン酸アンモニウムが好ましい。

【0023】また、成分(B)は必要に応じて熱処理を行うこともできる。熱処理の雰囲気は、空気、窒素などが好ましく用いられる。熱処理温度は高いほど各成分間での電子移動による主要成分の原子価の制御などが進行し、また低いほど酸化物の溶融、分解、昇華などが少なくなる。熱処理は、通常、 $300\sim 800^{\circ}\text{C}$ で1~50時間行なうことが好ましい。また、熱処理は、成分

(A)またはその前駆体と混合する前に行なうことが好ましい。ここで、成分(A)の前駆体とは、成分(A)調製時の混合溶液または水性スラリーおよびこれらの乾燥物をいう。

【0024】本発明のメタクリル酸製造用触媒は、上記のような成分(A)および成分(B)を含むものである。本発明の触媒における成分(B)の量は、成分

(B)の添加効果が十分に発揮されるので、成分(A)の調製に用いるモリブデン(元素)100重量部に対して1重量部以上、特に5重量部以上であることが好ましく、100重量部以下、特に70重量部以下であることが好ましい。

【0025】本発明の触媒は、成分(A)と成分(B)とが混合された状態のものであり、その触媒中において

成分(A)と成分(B)とは別個の粒子で存在する。そして、この成分(B)は平均粒径 $1\mu\text{m}$ 未満の粒子である。

【0026】本発明の触媒は、前記成分(A)またはその前駆体と前記成分(B)とを混合し、この混合物を焼成、好ましくは $200\sim 500^{\circ}\text{C}$ で熱処理することにより得られる。

【0027】本発明のメタクリル酸製造用触媒の製造において、成分(A)またはその前駆体と成分(B)とを混合する方法は特に限定されず、混合する成分(A)またはその前駆体、ならびに、成分(B)の種類、性状および添加割合等によって適宜選択することができる。特に、成分(A)の前駆体である水性スラリーと成分

(B)とを混合する方法、成分(A)の前駆体である乾燥物と成分(B)を混合する方法が好ましい。その後、成分(A)の調製を進めても、通常の調製条件では、成分(B)の量、状態が変化することはない。また、成分(B)が変化するような条件の調製方法であっても、最終的な触媒が本発明の条件を満たすものであれば差し支えない。いずれの方法で成分(A)と成分(B)とを混合する場合でも、均一に十分混合されていることが好ましい。

【0028】成分(A)の前駆体である水性スラリーと成分(B)とを混合する方法の場合、これらの混合物の乾燥方法としては混合物の状態により種々の方法を用いることが可能であり、例えば、蒸発乾固法、噴霧乾燥法、ドラム乾燥法、気流乾燥法等を用いることができる。この乾燥物はそのまま次の焼成を行ってもよいが、通常は成形してから焼成することが好ましい。

【0029】触媒の成形方法は特に限定されず、例えば、打錠成型、プレス成型、押出成型、造粒成型等の乾式および湿式の種々の成形法が適用できる。成形体の形状については特に制限はなく、反応器の形式、条件等を考慮して、例えば、球、シリンダー、ペレット、リング等の形状から最適なものを選ぶことができる。なお、成形に際しては、公知の添加剤、例えば、グラファイト、タルク等を少量添加してもよい。

【0030】このようにして得られた成形体の焼成方法は特に限定されず、メタクリル酸製造用のヘテロポリ酸化合物触媒の焼成と同様の公知の方法および条件を適用することができる。焼成の最適条件は、使用原料、組成、調製法等によって異なるが、通常、雰囲気は空気等の酸素含有ガス流通下および/または不活性ガス流通下で、焼成温度は $200\sim 500^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $300^{\circ}\text{C}$ 以上または $450^{\circ}\text{C}$ 以下で、焼成時間は0.5時間以上、好ましくは1時間以上または40時間以下である。

【0031】本発明の触媒は、メタクロレインを気相接触酸化してメタクリル酸を製造するためのものである。本発明のメタクリル酸製造用触媒のメタクリル酸収率は、従来のヘテロポリ酸化合物触媒に比べて優れてい

る。

【0032】メタクロレインを気相接触酸化してメタクリル酸を製造する反応は、通常のヘテロポリ酸化合物触媒を用いる場合と同様に行なえばよい。この反応の反応温度は230～450℃が好ましく、特に250℃～400℃が好ましい。反応圧力は常圧～数気圧が好ましい。接触時間は1.5～8.0秒が好ましい。

【0033】原料ガス中のメタクロレインの濃度は広い範囲で変えることができるが、容量で1～20%、特に3～10%が好ましい。原料ガスには、原料メタクロレイン由来の低級飽和アルデヒド等の不純物を少々含んでもよく、これらの不純物は反応に実質的な悪影響を与えない。

【0034】反応に用いる分子状酸素源としては空気が経済的であるが、必要ならば純酸素で富化した空気等も用いることができる。原料ガス中の分子状酸素濃度はメタクロレイン1モルに対して0.4～4モル、特に0.5～3モルが好ましい。

【0035】原料ガスは、メタクロレインおよび分子状酸素源を、窒素、水蒸気、炭素ガス等の不活性ガスで希釈したものであってもよい。

【0036】また、反応の原料ガスには水蒸気を含めることが好ましい。水の存在下で反応を行なうと、高メタクリル酸選択性が得られる。原料ガス中の水蒸気の濃度は、容量で3～45%、特に5～40%が好ましい。

【0037】反応は固定床でも流動床でも行うことができる。

【0038】

【実施例】以下、本発明を実施例、比較例を挙げてさらに具体的に説明するが、本発明は実施例に限定されるものではない。

【0039】下記の実施例および比較例中の「部」は重量部であり、原料ガスおよび生成物の分析はガスクロマトグラフィー（島津製作所社製GC-8A）を用いて行った。また、酸化物組成、触媒組成は原料仕込み量から求めた。平均粒径の測定は、酸化物粉末を純水に分散した後、レーザー回折式粒度分布測定装置（セイシン企業社製PRO-7000S）を用いて行った。

【0040】なお、メタクロレインの反応率、生成するメタクリル酸の選択率および単流収率は以下のように定義される。

【0041】

メタクロレインの反応率(%) = (B/A) × 100

メタクリル酸の選択率(%) = (C/B) × 100

メタクリル酸の単流収率(%) = (C/A) × 100

ここで、Aは供給したメタクロレインのモル数、Bは反応したメタクロレインのモル数、Cは生成したメタクリル酸のモル数である。

【実施例1】

(成分(B)の調製) 硝酸ビスマス137.4部を純水

300部に懸濁させ、攪拌しながら60℃に加熱し、硝酸ビスマスが完全に溶解するまで硝酸をゆっくりと滴下した。この溶液を、パラモリブデン酸アンモニウム100部を含む300部の水溶液に加え、そのまま1時間攪拌を続けた。その後、29重量%アンモニア水をpHが3になるまで添加した。そして、析出した沈殿を吸引ろ別し、黄白色固体を得た。得られた固体を130℃で16時間乾燥し、得られた固形物を粉碎後、空気下において450℃で5時間熱処理した。

【0042】得られた複合酸化物の酸素以外の組成（以下同じ）は、Mo<sub>1</sub>Bi<sub>1.5</sub>であった。また、この複合酸化物の平均粒径は0.5μmであった。

（触媒調製）純水150部に溶解したパラモリブデン酸アンモニウム100部に85重量%リン酸8.7部を加え、60℃に加熱した。さらに、純水20部に溶解した硝酸銅5.7部、メタバナジン酸アンモニウム2.8部、純水50部に溶解した硝酸セシウム13.8部および成分(B)である平均粒径0.5μmのMo<sub>1</sub>Bi<sub>1.5</sub>複合酸化物10部を加え、80℃まで昇温後2時間保った。得られたスラリーを加熱攪拌しながら蒸発乾固し、得られた固形物を130℃で16時間乾燥した。それを加圧成形後粉碎し、10～20メッシュ部分を分取して、空気流通下、380℃で5時間焼成したものを触媒とした。

【0043】この触媒のMo-Bi複合酸化物以外の組成、すなわち成分(A)の組成は、P<sub>1.5</sub>Mo<sub>1.2</sub>V<sub>0.8</sub>Cu<sub>0.8</sub>Cs<sub>1.5</sub>であった。また、成分(B)の量は、成分(A)の調製に用いたモリブデン100重量部に対して18.4重量部であった。

【0044】この触媒を反応管に充填し、メタクロレイン5%、酸素10%、水蒸気20%および窒素65%（容量%）の混合ガスを、常圧、反応温度290℃、接触時間3.6秒で通じた。そして、生成物を捕集し、ガスクロマトグラフィーで分析した。表1に触媒組成、反応成績を示す。

【実施例2】成分(B)として、平均粒径0.9μmのMo<sub>1</sub>Bi<sub>1.5</sub>複合酸化物10部を用いたこと以外は実施例1と同様にして、触媒調製と反応を行った。また、成分(B)の量は、成分(A)の調製に用いたモリブデン100重量部に対して18.4重量部であった。表1に触媒組成、反応成績を示す。

【実施例3】成分(B)として、平均粒径0.5μmのMo<sub>1</sub>Bi<sub>1.5</sub>複合酸化物30部を用いたこと以外は実施例1と同様にして、触媒調製と反応を行った。成分(B)の量は、成分(A)の調製に用いたモリブデン100重量部に対して55.2重量部であった。表1に触媒組成、反応成績を示す。

【実施例4】成分(B)として、平均粒径0.5μmのMo<sub>1</sub>Bi<sub>1.5</sub>複合酸化物50部を用いたこと以外は実施例1と同様にして、触媒調製と反応を行った。成分

(B)の量は、成分(A)の調製に用いたモリブデン100重量部に対して92.0重量部であった。表1に触媒組成、反応成績を示す。

【実施例5】純水150部に溶解したパラモリブデン酸アンモニウム100部に85重量%リン酸8.7部を加え、60℃に加温した。さらに、純水20部に溶解した硝酸銅4.6部、メタバナジン酸アンモニウム2.8部、純水50部に溶解した硝酸セシウム16.6部を加え、80℃まで昇温後2時間保った。得られたスラリーを加熱攪拌しながら蒸発乾固し、得られた固形物を130℃で16時間乾燥後粉碎した。こうして得られた乾燥粉を成分(A)とした。

【0045】成分(A)の組成は、 $P_{1.4} \cdot Mo_{1.2} \cdot V_{0.3} \cdot Cu_{0.4} \cdot Cs_{1.1}$ であった。

【0046】この成分(A)の全量(105部)と、成分(B)として実施例1で用いた平均粒径0.5 $\mu m$ の $Mo \cdot Bi_{0.3}$ 複合酸化物10部とを乳鉢を用いて混合した。得られた混合粉を加圧成形後粉碎し、10~20メッシュ部分を分取して、空気流通下、380℃で5時間焼成したものを触媒とした。成分(B)の量は、成分(A)の調製に用いたモリブデン100重量部に対して18.4重量部であった。

【0047】そして、この触媒を用いて実施例1と同様に反応を行った。表1に触媒組成、反応成績を示す。

【比較例1】成分(B)として、平均粒径7.1 $\mu m$ の $Mo \cdot Bi_{0.3}$ 複合酸化物10部を用いたこと以外は実施例1と同様にして、触媒調製と反応を行った。成分

(B)の量は、成分(A)の調製に用いたモリブデン100重量部に対して18.4重量部であった。表1に触媒組成、反応成績を示す。

【実施例6】

(成分(B)の調製)メタバナジン酸アンモニウム66.3部を純水300部に懸濁させ、攪拌しながら60℃に加熱した。その後、メタバナジン酸アンモニウムが完全に溶解し、溶液が濃緑色を呈するまでシュウ酸粉末を添加し、70℃で1時間加熱攪拌した。この溶液を、パラモリブデン酸アンモニウム100部を含む300部の水溶液に加え、70℃で1.5時間加熱攪拌を行った。そして、この溶液を蒸発乾固し、黒茶色固体を得た。得られた固体を130℃で16時間乾燥した後粉碎し、空気下において450℃で5時間熱処理した。

【0048】得られた複合酸化物の組成は、 $Mo \cdot V_{1.1}$ であった。また、この複合酸化物の平均粒径は0.1 $\mu m$ であった。

(触媒調製)純水400部に、三酸化モリブデン100部、85重量%リン酸8.0部、メタバナジン酸アンモニウム1.6部、硝酸銅4.2部、硝酸鉄2.3部および成分(B)である平均粒径0.1 $\mu m$ の $Mo \cdot V_{1.1}$ 複合酸化物2.0部を加え、80℃還流下で5時間攪拌した。そして、50℃まで冷却後、29重量%アンモニア

水36.0部を滴下して15分攪拌した。その後、純水50部に溶解した硝酸セシウム13.5部を加え、15分攪拌した。得られたスラリーを加熱攪拌しながら蒸発乾固し、得られた固形物を130℃で16時間乾燥した。それを加圧成形後粉碎し、10~20メッシュ部分を分取して、空気流通下、380℃で5時間焼成したものを触媒とした。

【0049】この触媒の $Mo-V$ 複合酸化物以外の組成、すなわち成分(A)の組成は、 $P_{1.2} \cdot Mo_{0.2} \cdot V_{0.3} \cdot Cu_{0.3} \cdot Fe_{0.1} \cdot Cs_{1.1}$ であった。また、成分(B)の量は、成分(A)の調製に用いたモリブデン100重量部に対して30.0重量部であった。

【0050】そして、この触媒を用いて実施例1と同様に反応を行った。表1に触媒組成、反応成績を示す。

【比較例2】成分(B)として、平均粒径5.6 $\mu m$ の $Mo \cdot V_{1.1}$ 複合酸化物20部を用いたこと以外は実施例6と同様にして、触媒調製と反応を行った。成分(B)の量は、成分(A)の調製に用いたモリブデン100重量部に対して30.0重量部であった。表1に触媒組成、反応成績を示す。

【実施例7】塩化酸化ジルコニウム91.26部を純水400部に溶解し、パラモリブデン酸アンモニウム100部を純水300部に溶解した水溶液と混合した。その溶液に29重量%アンモニア水をpHが9になるまで添加し、そのまま1時間攪拌を続けた。その後攪拌を止め、析出した沈殿が完全に沈降するまで静置した後、デカンテーションにより上澄みを除去した。そして、この沈殿を吸引ろ過によりろ別し、純水で十分に洗浄して白色固体を得た。得られた固体を130℃で16時間乾燥した後粉碎し、空気下において450℃で5時間熱処理した。

【0051】得られた複合酸化物の組成は、 $Mo \cdot Zr_{0.3}$ であった。また、この複合酸化物の平均粒径は0.8 $\mu m$ であった。

(触媒調製)純水400部に、三酸化モリブデン100部、85重量%リン酸9.3部、60重量%ヒ酸2.7部、五酸化バナジウム7.4部、酸化銅1.8部および成分(B)である平均粒径0.8 $\mu m$ の $Mo \cdot Zr_{0.3}$ 複合酸化物5部を加え、80℃還流下で4時間攪拌した。そして、50℃まで冷却後、純水50部に溶解した重炭酸セシウム15.7部および純水50部に溶解した硝酸アンモニウム10.6部を滴下し、15分攪拌した。得られたスラリーを加熱攪拌しながら蒸発乾固し、得られた固形物を130℃で16時間乾燥した。それを加圧成形後粉碎し、10~20メッシュ部分を分取して、空気流通下、380℃で5時間焼成したものを触媒とした。

【0052】この触媒の $Mo-Zr$ 複合酸化物以外の組成、すなわち成分(A)の組成は、 $P_{1.4} \cdot Mo_{1.2} \cdot V_{0.3} \cdot As_{0.3} \cdot Cu_{0.4} \cdot Cs_{1.1}$ であった。また、成分(B)の量は、成分(A)の調製に用いたモリブデン100重量部

に対して 7.5 重量部であった。

【0053】そして、この触媒を用いて実施例 1 と同様に反応を行った。表 1 に触媒組成、反応成績を示す。

【比較例 3】成分 (B) として、平均粒径 9.8  $\mu\text{m}$  の  $\text{Mo}$ 、 $\text{Zr}$  の複合酸化物 5 部を用いたこと以外は実施例 7 と同様にして、触媒調製と反応を行った。成分 (B) \*

\* の量は、成分 (A) の調製に用いたモリブデン 100 重量部に対して 7.5 重量部であった。表 1 に触媒組成、反応成績を示す。

【0054】

【表 1】

	成分(B)の組成		成分(B)の平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )	成分(A)に対する 成分(B)の添加量 (重量部)	反応成績		
	Mo	Dj			反応率 (%)	選択率 (%)	単流収率 (%)
実施例1	1.0	Bi 0.5	0.5	10	83.4	83.8	69.7
実施例2	1.0	Bi 0.5	0.9	10	83.2	82.9	69.0
実施例3	1.0	Bi 0.5	0.5	30	82.7	82.8	68.5
実施例4	1.0	Bi 0.5	0.5	50	79.8	84.5	67.4
実施例5	1.0	Bi 0.5	0.5	10	83.0	83.1	69.0
実施例6	1.0	V 1.0	0.1	20	82.6	83.5	69.0
実施例7	1.0	Zr 0.5	0.8	5	83.6	83.0	69.4
比較例1	1.0	Bi 0.5	7.1	10	78.8	80.5	63.4
比較例2	1.0	V 1.0	5.6	20	79.0	81.2	64.1
比較例3	1.0	Zr 0.5	9.8	5	81.2	79.8	64.8

【0055】本発明の触媒を用いた実施例は、比較例よりもメタクリル酸の単流収率が高いことがわかる。

【0056】

【発明の効果】本発明により、メタクロレインを気相接※

※触酸化してメタクリル酸を高収率で得られる触媒、その触媒の製造方法、および、その触媒を用いるメタクリル酸の製造方法を提供することができる。

フロントページの続き

(72) 発明者 内藤 啓幸

広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイ  
ン株式会社中央技術研究所内

(72) 発明者 大北 求

広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイ  
ン株式会社中央技術研究所内 ★

★ F ターム (参考) 4G069 AA02 AA08 BA45 BA45A

BB06A BB06B BC03A BC05A  
BC06A BC06B BC19A BC23A  
BC25A BC25B BC26A BC27A  
BC31A BC31B BC32A BC51A  
BC51B BC54A BC54B BC59A  
BC59B BC60A BD03A BD05A  
BD07A BD07B BD09A BD10A  
CB17 DA06 EA01X EA01Y  
EA02X EA02Y EB18Y FB09  
4H006 AA02 AC46 BA02 BA05 BA10  
BA12 BA13 BA14 BA18 BA35  
BA81 BB61 BB62 BC10 BC11  
BC19 BC32 BS10  
4H039 CA65 CC30